

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Juli 2009 (16.07.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/086820 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01L 31/0352 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2009/000013

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. Januar 2009 (07.01.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 004 340.0 9. Januar 2008 (09.01.2008) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **HELMHOLTZ ZENTRUM BERLIN FÜR
MATERIALIEN UND ENERGIE GMBH** [DE/DE];
Glienicker Strasse 100, 14109 Berlin (DE).

(72) Erfinder; und

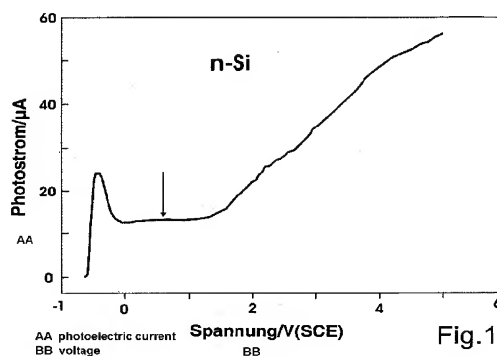
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **AGGOUR, Mo-
hammed** [MA/MA]; Im C17 Magreb Arabi, MA-14000
Kenitra (MA). **LEWERENZ, Hans-Joachim** [DE/DE];
Niebuhrstrasse 62, 10629 Berlin (DE). **SKORUP-
SKA, Katarzyna** [PL/PL]; ul. Sw. Wawrzynca 29/33,
PL-60-546 Poznan (PL).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE,
EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID,
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A PHOTOACTIVE LAYERED COMPOSITE AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES PHOTOAKTIVEN SCHICHTENVERBUNDS, PHOTOAKTI-
VER SCHICHTENVERBUND UND ANWENDUNG



(57) Abstract: If Schottky contacts are used between a doped silicon substrate as a macroabsorber and rectifying nanoemitters, there is no need for the complex high doping thereof and the shading effect thereof disappears. A wet chemistry preparation, which is based on a self-organized nanopore formation in silicon oxide under photocurrent oscillation conditions, is known. However, the efficiency of photovoltaic components, constructed on such a layered composite, is inadequate for the conversion of energy. In a first section, the method of the invention is therefore based on oxide formation and self-organized nanostructuring on a silicon substrate in a phthalate-containing electrolyte solution. In subsequent sections of the method, the nanostructuring is then covered as far as into the macroabsorber and with a lining metal. All sections of the method are monitored by measurement technology. Special parameters, especially with respect to the potential applied, are worked through. A photoelectrochemical solar cell with an iodine-iodide electrolyte system, constructed on the basis of a photoactive, layered composite of the invention, has an effective energy conversion efficiency of 10.5%. The layered composite of the invention can be used principally for the light induced recovery of power and fuel.

(57) Zusammenfassung: Durch die Verwendung von Schottky-Kontakten zwischen einem dotierten Silizium-Substrat als Makro-
absorber und gleichrichtenden Nanoemittern entfallen deren aufwändige Hochdotierung und deren Beschattungseinfluss. Bekannt
ist eine nasschemische Herstellung, die auf einer selbstorganisierten Nanoporenformation in Siliziumoxid unter Photostromoszilla-
tionsbedingungen

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2009/086820 A2



RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,

Veröffentlicht:

- ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

beruht. Auf einem derartigen Schichtenverbund aufbauende photovoltaische Bauelemente zeigen aber nur unzureichende Wirkungsgrade bei der Energieumwandlung. Das erfindungsgemäße Verfahren beruht daher in einem ersten Verfahrensabschnitt auf einer Oxidbildung und selbstorganisierten Nanostrukturierung auf einem Silizium-Substrat in einer Phthalat-haltigen Elektrolytlösung. In nachfolgenden Verfahrensabschnitten wird die Nanostrukturierung dann bis in den Makroabsorber und mit einem Auskleidungsmetall belegt. Alle Verfahrensabschnitte werden messtechnisch überwacht. Dabei werden spezielle Parameter, insbesondere bezüglich des angelegten Potentials, durchfahren. Eine auf einer photoaktiven Verbundschicht nach der Erfindung aufbauende photoelektrochemische Solarzelle mit einem Iod-Iodid-Elektrolytsystem zeigt einen effizienten Wirkungsgrad bei der Energieumsetzung von 10,5 %. Grundsätzlich ist der Schichtenverbund nach der Erfindung einsetzbar für die lichtinduzierte Strom- und Brennstoffgewinnung.

**VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES PHOTOAKTIVEN SCHICHTENVERBUNDS,
PHOTOAKTIVER SCHICHTENVERBUND UND ANWENDUNG.**

5 **BESCHREIBUNG**

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines photo-
aktiven Schichtenverbunds mit einem Makroabsorber in Form eines dotierten
Silizium-Substrats und einer Vielzahl von gleichrichtenden Nanoemittern in
10 Form von mit einem Auskleidungsmetall versehenen Nanoporen, die sich
zumindest in einer transparenten und elektrisch isolierenden Oxidschicht auf
dem Makroabsorber befinden, auf einen photoaktiven Schichtenverbund und
auf eine Anwendung davon.

15 Bei der photovoltaischen Strom- oder Brennstoffherzeugung ist die Effizienz der
Umsetzung von Sonneneinstrahlung in elektrischen Strom oder Brennstoff von
ausschlaggebender Bedeutung. Um eine optimale Ausbeute zu erhalten,
werden neben einer Verringerung der Reflexions- und Rekombinationsverluste
insbesondere eine Verringerung der Abschattungsverluste und eine
20 Verbesserung der Lichtsammlung angestrebt. Abschattungen der
Lichteinstrahlfläche treten insbesondere durch die Frontkontakte, durch die
transparente, elektrisch leitende Leitschicht, beispielsweise ITO, und durch die
Emitterschicht bei photovoltaischen Bauelementen in Form von Solarzellen
vom Schottkytyp mit einem Festkörperkontakt zwischen der dotierten
25 Halbleiterschicht und einer gleichrichtenden Metallschicht auf. Für eine
effiziente photovoltaische Energieumwandlung zwischen Festkörperkontakten
wird die Emitterschicht in der Regel als geschlossene Schicht, aber in sehr
geringer Schichtstärke auf die als Basis bzw. Absorber arbeitende
Halbleiterschicht aufgebracht.

STAND DER TECHNIK

In der **DE 103 47 401 A1** wird ein photoaktiver Schichtenverbund beschrieben, bei dem metallische Nanoemitter als Metallauskleidungen in einer nano-
5 strukturierten Oxidschicht auf der lichtzugewandten Seite eines lichtabsorbierenden Makroabsorbers angeordnet sind. Die Nanoemitter vermeiden aufgrund ihrer Abmessungen im Nanometer-Bereich eine effizienzmindern-
schattung der darunter liegenden absorbierende Halbleiterschicht. Den
10 Emittieren im photovoltaischen Bauelement kommt die Aufgabe zu, die durch Photoneneinfall in der Halbleiterschicht erzeugten Minoritätsladungsträger im Bereich des Festkörperkontakts zwischen dem Metall und der absorbierenden Halbleiterschicht zu sammeln und abzuleiten, sodass sie über eine Leitschicht und zugeordnete Kontakte abgeführt werden können. Der Festkörperkontakt
15 Metall-Halbleiter bildet eine Schottky-Barriere, der keine Dotierung der Emitterschicht erfordert. Damit entfällt bei der Herstellung des photoaktiven Schichtenverbunds der zweite, sehr aufwändige Dotierungsschritt (der erste betrifft die Dotierung der Halbleiterschicht), der als Hochtemperaturprozess hochdotiert und auch noch hochgenau positioniert sein muss, aber trotzdem
20 nur relativ unscharf ablaufen kann. Metallische Emmitter mit Nanoabmessungen (bevorzugt zwischen 10 nm und 100 nm) waren bis dahin aus dem Stand der Technik nicht bekannt. Die erforderliche Nanostrukturierung wird bevorzugt durch mechanische Indentation der Oxidschicht erzeugt, wobei jede Öffnung einzeln erzeugt wird. Der Grad der Effizienz hängt damit von der Dichte und
25 der Tiefe der einzeln eingebrachten Indentationen ab. Eine Nanostrukturierung durch chemisches Ätzen ist zwar auch möglich, dabei ist der Erzeugungsprozess jedoch nicht ausreichend kontrollierbar.

Aus der **VERÖFFENTLICHUNG I** „Study of surface morphology of electro-
30 chemically etched n-Si electrodes at different anodic potentials“ von J. Jakubowicz (Cryst. Res. Technol. 38, No. 3-5, 313-319 (2003)) ist bekannt, dass Veränderungen der Oberflächenmorphologie bei n-Silizium nach einer

Anodisation bei verschiedenen Spannungszuständen in einer Ammoniumfluorid-Lösung auftreten. Bei höherer Spannung tritt eine Formierung von Siliziumoxid auf. Bei 6 V können fortgesetzt Stromoszillationen an der Si-Elektrode in der wässrigen NH_4F -Lösung festgestellt werden. Diese werden der
5 zyklischen Bildung und Auflösung von Siliziumoxid zugesprochen. Dabei ändert sich die Oberfläche zwischen glatt und rau in Abhängigkeit von den auftretenden Strompeaks.

Die selbstorganisierte Nanoporenformation in Siliziumoxid unter Photo-
10 stromoszillationsbedingungen wird zunächst in der **VERÖFFENTLICHUNG II** "Self-organized nanostructures on silicon for photovoltaic applications" von H.J. Lewerenz et al. (HMI Annual report 2005, pp 90-91) und chronologisch nachfolgend in dem **ABSTRACT I** „Nanotopography on self-organized structure formation on silicon“ von K. Skorupska et al. (ECS Meeting – 2006, Denver,
15 USA 07-12 May 2006), in dem **ABSTRACT II** "Photoactive Metal-Silicon Nanocomposite by Electrochemical Self Organization" von K. Skorupska et al. (Abstract 0088 ECS 210, Nov. 2006), in der **VERÖFFENTLICHUNG III** „Electrochemically Induced Self-organized Nanostructures on Silicon for Realization of a Novel Nanoemitter Solar Cell Concept" von K. Skorupska et al. (ECS Trans
20 2, 1 2007) und der **VERÖFFENTLICHUNG IV** "Photoactive Silicon-Based Nanostructure by Self-Organized Electrochemical Processing" von M. Aggour et al. (J. of ECS, 154 (9) H794-H797, 2007) beschrieben.

Die zuletzt genannten Veröffentlichungen, insbesondere die **VERÖFFENT-**
25 **LICHUNG IV**, bilden den nächstliegenden Stand der Technik für die Erfindung. Aus allen ist ein Verfahren zur Herstellung eines photoaktiven Schichtenverbunds mit einem Makroabsorber und einer Vielzahl von Nanoemittern in Form von mit einem Auskleidungsmetall versehenen Nanoporen, die sich zumindest in einer transparenten und elektrisch isolierenden Oxidschicht auf
30 dem Makroabsorber befinden, bekannt. Dabei ist das Verfahren dreistufig und besteht aus einem ersten elektrochemischen Tauchprozess eines Silizium-Substrats zur Erzeugung einer selbstorganisierten Nanoporenformation in

einer Oxidschicht, einem zweiten elektrochemischen Tauchprozess zur Vertiefung der selbstorganisierten Nanoporenformation in das Silizium-Substrat und einem dritten elektrochemischen Tauchprozess zur Abscheidung eines Metalls in die vertiefte Nanostrukturierung. Aus den genannten

5 Veröffentlichungen ist jedoch ausschließlich eine Erzeugung der selbstorganisierten Nanoporenformation in einem Fluorid-haltigen Elektrolyten bekannt, die auf dem Effekt der (Photo-)Stromoszillation in einer anodisch aufgewachsenen Oxidschicht beruht. Bei der (Photo-) Stromoszillation an Silizium-Elektroden in einem Ammoniumfluorid-haltigen Elektrolyten bei ungefähr +6V anodischem

10 Potenzial wird ein Oxid gebildet, dessen Dicke integral (also über die Gesamtfläche der Elektrode) je nach Phase der zeitlichen Oszillation periodisch schwankt. Trotz einer mittleren Oxiddichte von ungefähr 8 nm bis 10 nm fließt ein Photostrom. Es konnte gezeigt werden, dass der Strom dadurch zustande kommt, dass das Oxid Nanoporen bis auf die Halbleiterschicht hinunter

15 aufweist, die mit Elektrolyt gefüllt sind. Dadurch ergibt sich ein elektrisch leitfähiger Kontakt zwischen dem Elektrolyten und dem Silizium-Substrat und es fließt unter angelegter Spannung ein Strom. Die Anzahl und die Durchmesser der einzelnen Öffnungen in der Oxidschicht ändern sich mit der jeweiligen Phase des fließenden Stroms (das Oxid „atmet“) und können somit

20 genau eingestellt werden.

Die Nutzung einer selbstorganisiert aufgewachsenen Porosität in einer Oxidschicht stellte ein neues Konzept zur Erzeugung von Nanoemittern mit kleinsten Abmessungen dar. Durch die selbstorganisierte Nanostrukturierung

25 entfällt eine Platzierung einzelner Nanostrukturelemente, beispielsweise durch Indentation, vollständig. Dabei kann trotzdem die mittlere Dichte der Nanostrukturierung gewählt und gezielt eingestellt werden, die sich bevorzugt aus der Anzahl, der Positionierung und den Durchmessern von einzelnen Poren in der porösen Oxidschicht ergibt. Dadurch wird eine unterschiedliche Flächen-

30 deckung (Bereiche mit beispielsweise vielen Poren, Bereiche mit weniger oder gar keinen Poren, große Porendurchmesser, kleine Porendurchmesser, mittlerer Porendurchmesser im Bereich von kleiner 50 nm) erreicht. Insbeson-

dere kann die gewählte Flächendeckung einfach an die Qualität des verwendeten Halbleitermaterials angepasst werden. Trotz dieses bereits sehr ausgereiften, gut kontrollierbaren selbstorganisierten Niedertemperaturprozesses, durch dessen Einsatz ein großflächige, skalierbare und kosten-
5 günstige Erzeugung von Strom oder Brennstoffen (insbesondere H_2 , O_2 , Methanol) möglich ist, konnten aber bei auf dem photoaktiven Schichtenverbund basierenden Solarzellen nur effektive Wirkungsgrade von unter 7% festgestellt werden.

10

AUFGABENSTELLUNG

Die **AUFGABE** für die vorliegende Erfindung ist daher darin zu sehen, ein Verfahren zur Herstellung eines photoaktiven Schichtenverbunds mit einem
15 Makroabsorber in Form eines Silizium-Substrats und einer Vielzahl von Nanoemittern in Form von mit einem Auskleidungsmetall versehenen Nanoporen, die sich zumindest in einer transparenten und elektrisch isolierenden Oxidschicht auf dem Makroabsorber befinden, der eingangs beschriebenen Art anzugeben, mit dem ein photoaktiver Schichtenverbund herstellbar ist, der
20 Wirkungsgrade bei der Energieumwandlung mit zwei Festkörperkontakten von deutlich mehr als 7% möglich macht. Dabei sollen die beschriebenen Vorteile des gattungsgemäßen Verfahrens, insbesondere die ausschließliche kostengünstige Niedertemperaturführung sowie die Herstellbarkeit von großflächigen, skalierbaren Schichtenverbunden erhalten bleiben. Die **LÖSUNG** für diese
25 Aufgabe ist dem Verfahrensanspruch zu entnehmen. Ein bevorzugte Erzeugnis sowie eine bevorzugte Anwendung sind den nebengeordneten Ansprüchen zu entnehmen. Vorteilhafte Modifikationen werden in den jeweiligen Unteransprüchen aufgezeigt.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren gliedert sich wiederum in drei, auch großflächig anwendbare nasschemische Verfahrensabschnitte, die kostengünstig niedertemperiert durchgeführt werden. Die einzelnen Verfahrens-

schritte in den Verfahrensabschnitten unterscheiden sich jedoch relevant von den bekannten Verfahrensschritten. Im Einzelnen werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die nachfolgend aufgeführten Verfahrensschritte durchlaufen, wobei alle genannten Potenziale gegenüber einer gesättigten Kalomel-Elektrode angelegt werden:

Der erste Verfahrensabschnitt dient der Erzeugung der Nanoporen. In diesem Verfahrensabschnitt werden in einem selbstorganisierten Strukturierungsprozess die Nanoporen in einer ebenfalls in diesem Verfahrensschritt auf dem Silizium-Substrat aufwachsenden Oxidschicht erzeugt, die später die Nanoemitter aufnehmen. Dazu wird ein unbehandeltes Silizium-Substrat – welches später im Schichtenverbund den Makroabsorber bildet - in ein erstes Tauchbad mit einer Phthalat-haltigen Elektrolytlösung bei einem kathodischen Ruhepotenzial eingetaucht. Dabei ist die Anwesenheit von Phthalat im Elektrolyten von ausschlaggebender Bedeutung. Nach dem Eintauchen des unbehandelten dotierten Silizium-Substrats in die Phthalat-haltige Elektrolytlösung bei einem vorgegebenen kathodischen Ruhepotenzial wird das Potenzial erhöht bis auf ein vorgegebenes anodisches Potenzial, bei dem sich unter konstanter Belichtung ein konstanter Photostrom einstellt. Dabei kann das einzustellende anodische Potenzial aus einem Vorversuch mit identischen Parametern, insbesondere Silizium-Substrat, bekannt sein. Es kann aber auch eine Photostrom-Spannungscharakteristik während der Potenzialerhöhung bei konstanter Lichteinstrahlung aufgenommen werden, dann ist eine Vorauskenntnis der Verfahrensparameter nicht erforderlich. Tritt der aufgenommene Graph in eine horizontale Phase, ist das geeignete Gebiet des anodischen Potenzials erreicht und es wächst eine elektrisch isolierende Oxidschicht mit einer selbstorganisierten Verteilung von Nanoporen darin auf dem Silizium-Substrat auf. In diesem Bereich eines konstanten Photostroms wird dann das vorbehandelte Silizium-Substrat aus dem ersten Tauchbad entnommen. Dabei bestimmt der Entnahmezeitpunkt die Dicke des aufgewachsenen Oxids, welches bei dem erfindungsgemäßen verfahren ultradünn sein kann in eine

Bereich von nur 1 nm, und die Dichte und Größe der darin entstandenen Nanoporen.

5 Befinden sich die erzeugten Nanoporen nur in der Oxidschicht, sodass die Festkörperkontakte an der Grenzfläche zwischen der Oxidschicht und dem Silizium-Substrat entstehen, bedingt dies eine elektronisch sehr hochwertige Ausführung des Silizium-Substrats, damit die in der Halbleiterschicht durch Photoneneinfall erzeugten Minoritätsladungsträger durch die gesamte Halbleiterschicht ohne Rekombination hindurchwandern und die Festkörperkontakte
10 erreichen können. Bei elektronisch geringerwertigem und damit bedeutsam kostengünstigerem Halbleitermaterial sind jedoch die mittleren Diffusionslängen der Ladungsträger sehr viel geringer und es kommt zu Rekombinationen in der Halbleiterschicht, bevor die Festkörperkontakte erreicht werden. Deshalb ist eine Erstreckung der Nanoporen bis in das Halbleiter-Substrat sehr
15 vorteilhaft. Dadurch kann auch elektronisch schlechteres Material mit kleinen Diffusionslängen, beispielsweise poly- bzw. mikrokristallines Silizium, eingesetzt werden, was die Herstellungskosten der photoaktiven Verbundschicht erheblich senkt.

20 Deshalb dient der zweite Verfahrensabschnitt der Vertiefung der Nanoporen in der Oxidschicht in das darunter liegende Silizium-Substrat. Dafür wird das vorbehandelte Silizium-Substrat in ein zweites Tauchbad mit einer alkalischen Elektrolytlösung eingetaucht. Während des Eintauchens wird eine erste chronoamperometrische Messung zur Bestimmung des optimalen Entnahmezeitpunkts durchgeführt. Bei der chronoamperometrischen Messung wird ein
25 chronoamperometrisches Profil vom Verlauf des Elektrolysestroms am Silizium-Substrat als Arbeitselektrode über die Zeit bei einem konstanten angelegten Potenzial aufgenommen. Da diese Messung ohne Beleuchtung erfolgt, entspricht der sich einstellende Elektrolysestrom dem Dunkelstrom des Verbundschichtsystems. Stellt sich ein abnehmender Dunkelstrom bei einem
30 konstanten kathodischen Potenzial ein, ist der optimale Zeitbereich für eine Entnahme des zwischenbehandelten Silizium-Substrats gekommen. Dabei

bestimmt der genaue Entnahmezeitpunkt im optimalen Zeitintervall die Tiefe der Nanoporen im Silizium-Substrat.

Der dritte Verfahrensabschnitt dient der Metallauskleidung der vertieften Nanoporen mit einem zur Dotierung des verwendeten Silizium-Substrat gleichrichtenden Metall, das eine Schottky-Barriere zum Halbleitermaterial aufbaut, zur Erzeugung der Nanoemitter. Dazu wird das zwischenbehandelte Silizium-Substrat in ein drittes Tauchbad mit einem das Ion des Auskleidungsmetalls enthaltenden Redox-Elektrolyten eingetaucht. Auch bei diesem Tauchvorgang wird synchron eine zweite chronoamperometrische Messung durchgeführt. Das endbehandelte Silizium-Substrat wird dann in dem Zeitbereich aus dem dritten Tauchbad entnommen, in dem sich ein abnehmender Dunkelstrom bei einem konstanten kathodischen Potenzial zeigt. Dabei bestimmt der genaue Entnahmezeitpunkt im optimalen Zeitintervall die Dicke der Metallauskleidungen und die inselförmige Ausbreitung von Metallablagerungen auf der Oxidschicht um die Nanoporen herum. Mit dem dritten Verfahrensschritt ist der Schichtenverbund fertigprozessiert und kann beispielsweise zur einer Solarzelle weiterverarbeitet werden. Bevorzugt kann auch zuvor noch ein Tempersschritt zum Abbau von inneren Spannungen und zur Verbesserung der Oxidmorphologie (bessere Isolatoreigenschaften) und der elektronischen Grenzflächeneigenschaften im Schichtenverbund durchgeführt werden. Weitere Einzelheiten zu dem Verfahren nach der Erfindung sind dem speziellen Beschreibungsteil zu entnehmen.

Im ersten Verfahrensabschnitt zur Erzeugung einer Oxidschicht auf dem Silizium-Substrat mit einer selbstorganisierten Nanoporenverteilung ist die Verwendung einer Phthalat-haltigen Elektrolytlösung im Tauchbad essenziell. Als Phthalate werden die Salze und Ester der Phthalsäuren (meist o-Phthalsäure = 1,2-Benzoldicarbonsäure) mit verschiedenen Alkoholen bezeichnet. Der überwiegende Teil der industriell in großen Mengen erzeugten Phthalate wird als Weichmacher für Kunststoffe wie PVC, Nitrocellulose oder synthetisches Gummi verwendet. Die wichtigsten Vertreter der Phthalate sind

Diocetylphthalat (DOP, Veresterungsprodukt aus o-Phthalsäure mit 2-Ethylhexanol, Alternativbezeichnung: Diethylhexylphthalat, DEHP) und Diisononylphthalat (DINP). Dimethyl-, Diethyl- oder Dibutylphthalat kommen auch als Bestandteil von Kosmetik oder Körperpflegemitteln und pharmazeutischen Produkten zum Einsatz. Weiterhin wird Kaliumhydrogenphthalat zur Herstellung von Pufferlösungen, als Titersubstanz für Alkalilaugen in der Maßanalyse und als Einkristall in der Röntgenspektrometrie verwendet. Bevorzugt wird bei der Erfindung eine Kaliumhydrogenphthalat-haltige Elektrolytlösung als Pufferlösung im ersten Tauchbad verwendet. Kaliumhydrogenphthalat (Synonyme Kaliumbiphtalat, Phthalsäure Monokaliumsalz) hat die Summenformel $C_8H_5KO_4$ und ist beispielsweise bei der Fa. Merck Art. 104874 kommerziell erhältlich. Bei einer Verwendung von Kaliumhydrogenphthalat im ersten Tauchbad haben sich für ein n-leitendes Silizium-Substrat ein kathodisches Potenzial von -0,7 V beim Eintauchen des unbehandelten dotierten Silizium-Substrats in das erste Tauchbad und/oder ein anodisches Potenzial im Bereich von 0 bis 1 V beim Herausnehmen des vorbehandelten Silizium-Substrats aus dem ersten Tauchbad als optimale Verfahrensparameter herausgestellt. Die Verwendung anderer Hydrogenphthalate, insbesondere in Verbindung mit anderen Alkalimetallen (erste Hauptgruppe, basische Reaktion, Lithium, Natrium, Rubidium, Cäsium) ist ebenfalls möglich. Phthalate sind dem Fachmann aus dem Stand der Technik in großer Anzahl bekannt.

Für das zweite Tauchbad im zweiten Verfahrensabschnitt wird eine alkalische Elektrolytlösung eingesetzt. Alkalische Lösungen oder auch so genannte Laugen sind im engsten Sinne wässrige Lösungen von Alkalihydroxiden, wie zum Beispiel von Natriumhydroxid (Natronlauge) oder Kaliumhydroxid (Kalilauge). Eine weitere alkalische Lösung ist beispielsweise auch Kalkwasser. Im weiteren Sinne wird der Begriff auch für jede Lösung von Basen verwendet. Alkalische Lösungen im weitesten Sinne können auch nichtwässrige Lösungen sein. Wässrige Lösungen sind alkalisch, wenn die Konzentration der Hydroxid-Ionen OH^- die der Oxonium -Ionen H_3O^+

übersteigt. Der pH-Wert ist dann größer als 7. Stark alkalische wässrige Lösungen haben einen pH-Wert größer als 10, zum Beispiel hat eine normale Natronlauge einen pH-Wert von 14. Alkalische Elektrolytlösungen sind einfach synthetisierbar und dem Fachmann aus dem Stand der Technik in großer Anzahl bekannt. Bei dem Verfahren nach der Erfindung wird eine Kali- oder Natronlauge-haltige Elektrolytlösung bevorzugt. Kalilauge ist der Trivialname für eine stark alkalische, ätzende, wässrige Lösung von Kaliumhydroxid. Mit Kalilauge lässt sich im Labor Kohlendioxid aus Gasgemischen entfernen, da es mit dem gelösten Kaliumhydroxid zu Kaliumcarbonat reagiert. Große Mengen Kalilauge werden in der chemischen Industrie zur Herstellung von Seifen und Farbstoffen verbraucht. Wie andere Laugen auch, neutralisiert Kalilauge Säuren aller Art, wobei jeweils Kaliumsalze entstehen. Beispielsweise reagiert Kaliumhydroxid (KOH) mit Salzsäure (HCl aq) zu Wasser und Kaliumchlorid. Natronlauge ist die Bezeichnung für Lösungen von Natriumhydroxid (NaOH) in Wasser. Bei diesen Lösungen handelt es sich um alkalische Lösungen. Das Natriumhydroxid löst sich unter starker Wärmebildung sehr gut in Wasser. Eine bei Raumtemperatur gesättigte wässrige Lösung enthält pro Liter 1260 g Natriumhydroxid. Natronlauge ist eine der am häufigsten verwendeten Labor- und Industriechemikalien. Bei der Verwendung derartiger Laugen haben sich ein kathodisches Potenzial von -0,8 V beim Eintauchen des vorbehandelten Silizium-Substrats in das zweite Tauchbad und/oder ein Entnehmen des zwischenbehandelten Silizium-Substrats aus dem zweiten Tauchbad nach 900 s als optimale Verfahrensparameter herausgestellt.

Für das dritte Tauchbad im dritten Verfahrensabschnitt wird eine Hexachloro-platinsäure-haltige Elektrolytlösung bevorzugt, sodass es zu einer Platinabscheidung in den Nanoporen kommt. Hexachloridoplatinsäure (Summenformel H_2PtCl_6) entsteht bei der oxidativen Auflösung von Platin in Königswasser. Aus wässriger Lösung entsteht dabei das Hexachloridoplatinsäure-Hexahydrat $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times 6 \text{H}_2\text{O}$, welches sich bis zum Dihydrat entwässern lässt. Darüber hinaus erfolgt ein Zerfall in Wasser, Salzsäure und Platintetrachlorid, da die Protonen der Oxonium-Ionen nach dem Entzug des Wassers keine geeignete

Koordinationsstelle am PtCl_6 -Ion finden. Bei der Verwendung einer Hexachloroplatinsäure-haltigen Elektrolytlösung (und einer gleichzeitigen Anwesenheit von K_2SO_4 - Kaliumsulfat) hat sich bevorzugt ein kathodisches Potenzial von -4,0 V beim Eintauchen des zwischenbehandelten Silizium-Substrats in das dritte Tauchbad über einen Zeitraum von 10 s (Singlepuls) herausgestellt. Das Entnehmen des endbehandelten Silizium-Substrats hängt von dem gewünschten Metallverbrauch (Nanoinseldichte und -größe) ab und kann beispielsweise schon nach 10 s oder auch erst nach 60 s erfolgen.

Alternativ kann die Abscheidung auch bei anderen Potenzialen erfolgen, beispielsweise -0,8 V oder -0,4 V. Damit sind Möglichkeiten gegeben, den Abscheidungsprozess auf die Größenverteilung der Nanoporen abzustimmen, da bei anderen Potenzialen ein anderer Nukleationsprozess der Pt-Teilchen stattfindet. Eine weitere Möglichkeit zur Beeinflussung des Elektrodepositions- vorgangs liegt in der Entnahmezeit. Damit kann prinzipiell die insgesamt abgeschiedene Menge von Pt und damit die Größe und Anzahl der Nanoinseln bestimmt werden. Zudem kann durch einen Potenzialsprung von offener Zellspannung zu dem gewünschten Abscheidepotenzial und einer anschließenden Einstellung der Abscheidezeit der Wachstumsmodus und damit Größe und Form der Metallinseln in den Nanoporen beeinflusst werden.

Zusammenfassend gesehen handelt es sich bei dem beanspruchten Verfahren nach der Erfindung um ein sehr effizientes Verfahren, mit dem im Niedertemperaturbereich großflächig photoaktive Schichtenverbunde einfach, gut kontrollierbar und kostengünstig hergestellt werden können. Im speziellen Beschreibungsteil wird an einem Ausführungsbeispiel aufgezeigt, dass mit dem nach der Erfindung hergestellten Schichtenverbund Wirkungsgrade bei der Energieumwandlung von über 10% sofort erzeugbar waren. Dabei können auch elektronisch minderwertigere Absorbermaterialien eingesetzt werden, auch in Silizium-Dünnschichtsystem mit mikrokristallinem Silizium oder einem anderen rekristallisierten Material. Weiterhin wird ein kompletter Dotierungsschritt eingespart. Alle Prozessschritte sind sehr moderat und umwelt-

verträglich, die zur Herstellung erforderlichen Tauchbadsubstanzen verbrauchen sich nur wenig oder sind recyclebar. Gleiches gilt für einen photoaktiven Schichtenverbund mit einem Makroabsorber in Form eines Silizium-Substrats und einer Vielzahl von Nanoemittern in Form von mit einem Auskleidungs-
5 metall versehenen Nanoporen, die sich zumindest in einer transparenten und elektrisch isolierenden Oxidschicht auf dem Makroabsorber befinden, der durch das zuvor genannte Verfahren herstellbar ist. Ein solcher Schichtenverbund kann bevorzugt aus einem n-leitend dotierten Silizium-Substrat bestehen. Die Oxidschicht kann bevorzugt eine mittlere Dicke im Bereich ab
10 1nm aufweisen. Als Auskleidungsmetalle zum Aufbau von zur Dotierung des Silizium-Substrats gleichrichtenden Schottky-Barrieren können Platin, Iridium, Rhodium oder Ruthenium verwendet werden.

Die Hauptanwendungen des photoaktiven Schichtenverbunds nach der
15 Erfindung sind in der lichtinduzierten Erzeugung von Strom und Brennstoff zu finden. Zunächst wurde eine entsprechende Ausgestaltung als photovoltaische Solarzelle vorgenommen. Dabei kann es sich insbesondere auch um Dünnschichtsolarzellen oder um photoelektrochemische Solarzellen mit einer Iod-Iodid-haltigen Redox-Elektrolytlösung handeln. Bei einer Anwendung als
20 Festkörpersolarzelle wirkt es sich weiter effizienzsteigernd aus, wenn vorgesehen ist, dass auf das Silizium-Substrat rückseitig vor einem Rückkontakt eine Verspiegelungsschicht aufgebracht ist, die dorthin migrierte Minoritätsladungsträger in Richtung der Festkörperkontakte reflektiert. Als weitere effizienzsteigernde Modifikationen kann noch vorgesehen sein, dass
25 alle Nanoemitter von einer transparenten Leitschicht in Form einer ZnO- oder SnO₂-Schicht kontaktiert werden und dass auch auf die transparente Leitschicht eine Antireflexionsschicht aufgebracht ist. Zunehmend werden photovoltaische Bauelemente aber auch zur direkten Erzeugung von Brennstoff oder zur Sauerstoffreduktion oder ähnlichen Vorgängen eingesetzt. Der
30 grundlegende Aufbau des photoaktiven Schichtenverbunds nach der Erfindung verändert sich dadurch nicht, auch können die oben erwähnten Weiterbildungen ausgeführt werden. Findet jedoch eine Verwendung insbesondere als

brennstoffwandelndes (H_2) oder sauerstoffreduzierendes (O_2) Photovoltaiksystem statt, ist es besonders vorteilhaft, wenn das Schottky-Barrieren ausbildende Auskleidungsmetall auch katalytische Eigenschaften aufweist und beispielsweise chemische Spaltvorgänge zur Brennstoffherzeugung beschleunigt. Hierbei kann es sich dann beispielsweise wieder um Pt, Ir, Rh oder Ru handeln. Von Vorteil ist hierbei insbesondere, dass nur eine äußerst geringe Metallmenge in der angenähert homogen verteilten Nanostrukturierung zur Erzielung einer hohen katalytischen Aktivität eingesetzt werden muss, wodurch sich eine erhebliche Umweltentlastung ergibt.

10

AUSFÜHRUNGSBEISPIELE

Ausbildungsformen des Verfahrens zur Herstellung eines photoaktiven Schichtenverbunds nach der Erfindung dafür werden nachfolgend zum weiteren Verständnis der Erfindung anhand der schematischen Figuren näher erläutert. Dabei zeigt:

- FIGUR 1** ein Diagramm für den ersten Verfahrensabschnitt,
- 20 **FIGUR 2A** eine elektronenmikroskopische Aufnahme einer erzeugten Nanoporenstruktur in der Draufsicht,
- FIGUR 2B** eine elektronenmikroskopische Aufnahme einer metallausgekleideten Nanoporenstruktur gemäß Figur 2A in der Draufsicht,
- FIGUR 3** ein chronoamperometrisches Profil für den zweiten Verfahrensabschnitt,
- 25 **FIGUR 4** eine Schematik zur erforderlichen Porenvertiefung im zweiten Verfahrensabschnitt (Stand der Technik),
- FIGUR 5** ein chronoamperometrisches Profil für den dritten Verfahrensabschnitt (Depositionsprotokoll),
- 30 **FIGUR 6** ein Leistungsdiagramm des photoaktiven Schichtenverbunds in der Anwendung einer elektrochemischen Solarzelle.

Bei dem Verfahren nach der Erfindung handelt es sich um ein dreistufiges Konditionierungsverfahren unter Verwendung selbstorganisierter Niedertemperaturprozesse, das Wirkungsgrade von deutlich über 10%.

5

1. VERFAHRENSABSCHNITT: ERZEUGUNG VON NANOPOREN

Zur Erzeugung von Nanoporen in einer elektrisch isolierenden, passivierenden Oxidschicht wird ein n-leitendes Silizium-Substrat (als Arbeitselektrode) in eine Phthalat-haltige Elektrolytlösung getaucht. Die **FIGUR 1** zeigt die zugehörige Photostrom-Spannungscharakteristik (Photostrom/Photocurrent in μA über dem Potenzial in V vs. SCE) einer n-leitenden Silizium-Elektrode (n-Si) mit den Parametern 0,1 M Kaliumhydrogenphthalat-Lösung bei pH 4, Potenzial- Vor-
schubgeschwindigkeit $0,1 \text{ Vs}^{-1}$, Lichtintensität 23 mWcm^{-2} ; Belichtung durch Wolfram-Jod Lampe. Deutlich ist zu erkennen, dass keine Oszillation auftritt. Eine derartige Charakteristik kann einmalig zur Ermittlung des erforderlichen Potenzialwerts an einer entsprechenden Silizium-Probe durchgeführt werden. Bei analogen Silizium-Substraten ist dann nur noch die Einstellung des
entsprechenden ermittelten Potenzials erforderlich. Alternativ kann aber auch die Photostromcharakteristik bei der Durchführung des ersten Verfahrensabschnitts mitgefahren werden, wobei eine entsprechende Beleuchtung erforderlich ist. Das Silizium-Substrat wird in die Phthalat-haltige Elektrolytlösung bei einem Ruhepotenzial von -0,7 V vs. der gesättigten Kalomel-
Elektrode (SCE) eingetaucht, zu einem Potenzial im Bereich des horizontalen Plateaus gefahren und beispielsweise bei demjenigen Potenzial aus der Elektrolytlösung entnommen, das durch den Pfeil in **FIGUR 1** gekennzeichnet ist. Auf dem unbehandelten dotierten Silizium-Substrat ist eine Oxidschicht äußerst geringer Dicke (im Bereich von 1nm) mit selbstorganisiert verteilten
Nanoporen entstanden.

Die **FIGUR 2A** zeigt eine hochaufgelöste Aufnahme mit einem Elektronenrastermikroskop eines erzeugten Nanoporenfelds. Die Nanoporen haben einen Durchmesser in einem Bereich von 20 nm. Zu erkennen ist auch die hohe Porendichte. Die **FIGUR 2B** zeigt das Nanoporenfeld gemäß **FIGUR 2A** nach der Elektrodeposition von Platin als Auskleidungsmetall. Zu erkennen ist die weitgehend gleichmäßige Verteilung der verfüllten Nanoporen, wobei nicht alle erzeugten Nanoporen auch verfüllt worden. Die Elektrodeposition ist in Dichte und Inselgröße steuerbar (siehe 3. Verfahrensabschnitt).

2. VERFAHRENSABSCHNITT: VERTIEFUNG DER NANOPOREN

Anschließend wird das vorbehandelte Silizium-Substrat in eine alkalische Elektrolytlösung getaucht, um auszunutzen, dass Silizium in alkalischen Lösungen selektiv geätzt wird, während das auf der Oberfläche des Siliziums im ersten Verfahrensabschnitt gebildete Oxid weitgehend unbeeinträchtigt bleibt. Der Ätzprozess erzeugt ein Wachstum der Nanoporen in das vorbehandelte Silizium-Substrat hinein. Während des Tauchvorganges wird ein erstes chronoamperometrisches Profil erstellt, vergleiche **FIGUR 3** (chronoamperometrisches Profil für n-Si in 2M NaOH, pH 14, eingetaucht bei einem Potenzial von -0.8V vs. SCE, Dunkelstrom/Dark Current in μA über der Zeit/Time in s und Potenzial/Potential in V vs. SCE). Das chronoamperometrische Profil gibt Aufschluss über die zu erwartende Effizienz eines auf dem photoaktiven Schichtenverbund aufgebauten photovoltaischen Bauelements. Das zwischenbehandelte Silizium-Substrat wird bei einem kathodischen Potenzial von -0,8V eingetaucht und der zeitliche Verlauf (Chronoamperometrie) des sich einstellenden Dunkelstromes verfolgt. In dem Gebiet um den Graphen herum bildet sich eine Akkumulationsschicht mit einer vermehrten effektiven Ladungsträgeransammlung ($n_0 > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Die Bildung einer solchen Akkumulationsschicht ist im 2. Verfahrensabschnitt anzustreben. Der Dunkelstromverlauf stellt ein somit ein Selektionskriterium für effiziente photovoltaische Bauelemente dar. Wenn der Dunkelstrom nahezu konstant bleibt oder zunimmt,

ergeben sich geringere Wirkungsgrade bei der Energieumwandlung. Wenn der Dunkelstrom abnimmt, ergeben sich höhere Wirkungsgrade. Im gezeigten Ausführungsbeispiel erfolgt eine Probenentnahme nach 900 s.

- 5 Die **FIGUR 4** zeigt an einer Festkörper-Solarzelle eine Schematik zur Veranschaulichung des Erfordernisses der Vertiefung von Nanoporen durch die elektrochemische Konditionierung im zweiten Verfahrensabschnitt in einer alkalischen Elektrolytlösung. Gezeigt ist ein endbehandeltes Silizium-Substrat SS (n-leitend, Makroabsorber der Dicke d_{\perp} , $L_{e,h}$: Minoritätsladungsträger-
- 10 diffusionslänge L (Index e für Elektronen, p-leitendes Si; Index h für Löcher, n-Si).) mit einem Rückkontakt RK, einer Oxidschicht PL (passivierende Schicht, hier Siliziumoxid, Dicke beispielsweise 8-10 nm) und einem transparenten Leitschicht LS, die von einem nicht weiter dargestellten Frontkontakt kontaktiert wird. Der Lichteinfall ist durch schräge Pfeile angedeutet. Eine Vielzahl von
- 15 Nanoemittern NE (mit einem Metall M verfüllte Nanoporen NP in der Oxidschicht PL und dem Silizium-Substrat SS) weisen einen lateralen Abstand D, eine Halbleiterrandschicht W (Akkumulationsschicht) und eine Tiefe T im Silizium-Substrat SS auf. Bei der gezeigten Tiefe T der Nanoemitter ist eine optimale Ableitung aller Ladungsträger gewährleistet und eine übermäßige
- 20 Rekombination – auch bei einem elektronisch schlechteren Siliziummaterial mit einer kürzeren Diffusionslänge – sicher verhindert.

3. VERFAHRENSABSCHNITT: METALLAUSKLEIDUNG DER NANOPOREN

25

- In diesem Verfahrensabschnitt werden Metallbeläge mittels Elektrodeposition in und um die Nanoporen abgeschieden. Dazu wird das zwischenbehandelte Silizium-Substrat in ein drittes Tauchbad mit einem Ionen des Auskleidungsmetalls enthaltenden Redox-Elektrolyten eingetaucht. Auch hier folgt auf die
- 30 Wahl des Abscheidepotenzials ein chronoamperometrischer Konditionierungsschritt. In der **FIGUR 5** ist ein entsprechendes chronoamperometrisches Profil bzw. Depositionsprotokoll (Dunkelstrom/ Dark Current in mA über der Zeit/

Time in s von kristallinem n-Si (Orientierung (100) mit einem spezifischen Widerstand von 0,3-1,5 Ωcm in 1 mM H_2PtCl_6 und 0,1 M K_2SO_4 , Kaliumsulfat) dargestellt. Es wurde ein konstantes kathodisches Potenzial von -4 V vs. SCE als Einzelpuls an das zwischenbehandelte Silizium-Substrat für 10 s angelegt.

5 Im Bereich des abnehmenden Dunkelstroms wurde das Silizium-Substrat dem Tauchbad entnommen. Es sind Platin-Nanoinselfen in den Nanoporen entstanden. Dabei bestimmt der Entnahmezeitpunkt die Dichte und Größe der Nanoinselfen. Die Entnahme muss zwar im Gebiet abnehmenden Dunkelstroms liegen, der Entnahmezeitpunkt kann aber beispielsweise schon bei 10 s oder

10 erst bei 60 s liegen. Der genaue Entnahmezeitpunkt hängt von den Anforderungen an die zu erzeugenden photoaktive Schichtenverbund ab.

Als photovoltaisches Bauelement, das auf dem photoaktiven Schichtenverbund nach der Erfindung basiert, wurde eine stromerzeugende photoelektrochemische Solarzelle präpariert. Der Redox-Elektrolyt war eine Iod/Iodid- Lösung,

15 bestehend aus 50 mM J_2 und 1M KJ. Nach der vorstehend beschriebenen Präparation ergab sich ein Wirkungsgrad für die Energieumwandlung von 10,5%, vergleiche **FIGUR 6** (Photostromdichte/Photocurrent density in mAcm^{-2} über dem Potenzial/Potential in V vs. SCE (Redoxpotenzial der Iod-Iodid-

20 Elektrolyt-Lösung) mit MPP: Arbeitspunkt; V_{oc} : Leerlaufspannung; j_{sc} : Kurzschlussstrom; $E_{R,O}$:).

Eine Veröffentlichung, die sich auch auf die beanspruchte Erfindung bezieht, ist in Vorbereitung (H.-J. Lewerenz: „Metal Electrodeposition onto

25 (photo)electrochemically Prepared Nanostructured Silicon Surfaces: Solar Applications“ in Transactions of the Institute of Metal Finishing (IMF), Hothersall Memorial Article, Vol. 86, No. 1, erscheint voraussichtlich 20. Januar 2008).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines photoaktiven Schichtenverbunds mit einem Makroabsorber in Form eines dotierten Silizium-Substrats und einer Vielzahl von gleichrichtenden Nanoemittern in Form von mit einem Auskleidungsmetall versehenen Nanoporen, die sich zumindest in einer transparenten und elektrisch isolierenden Oxidschicht auf dem Makroabsorber befinden, mit den Verfahrensschritten, wobei alle auftretenden Potenziale gegenüber einer gesättigten Kalomel-Elektrode angelegt werden :

I) Erzeugung von Nanoporen

- Eintauchen eines unbehandelten dotierten Silizium-Substrats in ein erstes Tauchbad mit einer Phthalat-haltigen Elektrolytlösung bei einem kathodischen Potenzial und Erhöhen des Potenzials bis auf ein vorgegebenes anodisches Potenzial, bei dem sich unter konstanter Belichtung ein konstanter Photostrom einstellt, und Entnehmen des vorbehandelten Silizium-Substrats im Bereich des konstanten Photostroms,

II) Vertiefung der Nanoporen

- Eintauchen des vorbehandelten Silizium-Substrats in ein zweites Tauchbad mit einer alkalischen Elektrolytlösung unter Durchführen einer ersten chronoamperometrischen Messung und Entnehmen des zwischenbehandelten Silizium-Substrats zu einem Zeitpunkt bei einem abnehmenden Dunkelstrom bei einem konstanten kathodischen Potenzial und

III) Metallauskleidung der Nanoporen

- Eintauchen des zwischenbehandelten Silizium-Substrats in ein drittes Tauchbad mit einem das Ion des Auskleidungsmetalls enthaltenden Redox-Elektrolyten unter Durchführen einer zweiten chronoamperometrischen Messung und Entnehmen des endbehandelten Silizium-

Substrats zu einem Zeitpunkt bei einem abnehmenden Dunkelstrom bei einem konstanten kathodischen Potenzial.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

5 **GEKENNZEICHNET DURCH**

eine Kaliumhydrogenphthalat-haltige Elektrolytlösung im ersten Tauchbad.

3. Verfahren nach Anspruch 2,

GEKENNZEICHNET DURCH

10 ein kathodisches Potenzial von -0,7 V beim Eintauchen des unbehandelten dotierten Silizium-Substrats in das erste Tauchbad und/oder ein anodisches Potenzial im Bereich von 0 bis 1 V beim Herausnehmen des vorbehandelten Silizium-Substrats aus dem ersten Tauchbad.

15 4. Verfahren nach Anspruch 1,

GEKENNZEICHNET DURCH

eine Kali- oder Natronlauge-haltige Elektrolytlösung im zweiten Tauchbad.

5. Verfahren nach Anspruch 4,

20 **GEKENNZEICHNET DURCH**

ein kathodisches Potenzial von -0,8 V beim Eintauchen des vorbehandelten Silizium-Substrats in das zweite Tauchbad und/oder ein Entnehmen des zwischenbehandelten Silizium-Substrats aus dem zweiten Tauchbad nach 900 s.

25

6. Verfahren nach Anspruch 1,

GEKENNZEICHNET DURCH

eine Hexachloroplatinsäure-haltige Elektrolytlösung im dritten Tauchbad.

30

7. Verfahren nach Anspruch 6,

GEKENNZEICHNET DURCH

ein kathodisches Potenzial von -4,0 V beim Eintauchen des zwischen-
behandelten Silizium-Substrats in das dritte Tauchbad über einen Zeitraum
5 von 10 s.

8. Verfahren nach Anspruch 1,

GEKENNZEICHNET DURCH

Tempern des vorbehandelten Silizium-Substrats.

9. Photoaktiver Schichtenverbund mit einem Makroabsorber in Form eines
dotierten Silizium-Substrats und einer Vielzahl von gleichrichtenden Nano-
emittern in Form von mit einem Auskleidungsmetall versehenen Nanoporen,
die sich zumindest in einer transparenten und elektrisch isolierenden
15 Oxidschicht auf dem Makroabsorber befinden, herstellbar durch, wobei alle
auftretenden Potenziale gegenüber einer gesättigten Kalomel-Elektrode
angelegt werden :

I) Erzeugung von Nanoporen

- Eintauchen eines unbehandelten dotierten Silizium-Substrats in ein erstes
Tauchbad mit einer Phthalat-haltigen Elektrolytlösung bei einem
kathodischen Potenzial und Erhöhen des Potenzials bis auf ein
vorgegebenes anodisches Potenzial, bei dem sich unter konstanter
Belichtung ein konstanter Photostrom einstellt, und Entnehmen des
25 vorbehandelten Silizium-Substrats im Bereich des konstanten Photo-
stroms,

II) Vertiefung der Nanoporen

- Eintauchen des vorbehandelten Silizium-Substrats in ein zweites
Tauchbad mit einer alkalischen Elektrolytlösung unter Durchführen einer
ersten chronoamperometrischen Messung und Entnehmen des
30 zwischenbehandelten Silizium-Substrats zu einem Zeitpunkt bei einem

abnehmenden Dunkelstrom bei einem konstanten kathodischen Potenzial und

III) Metallauskleidung der Nanoporen

- Eintauchen des zwischenbehandelten Silizium-Substrats in ein drittes Tauchbad mit das Ion des Auskleidungsmetalls enthaltenden Redox-Elektrolyten unter Durchführen einer zweiten chronoamperometrischen Messung und Entnehmen des endbehandelten Silizium-Substrats zu einem Zeitpunkt bei einem abnehmenden Dunkelstrom bei einem konstanten kathodischen Potenzial.

10

10. Photoaktiver Schichtenverbund nach Anspruch 9,
GEKENNZEICHNET DURCH
eine mittlere Dicke der Oxidschicht in einem Bereich ab 1 nm.

15

11. Photoaktiver Schichtenverbund nach Anspruch 9,
GEKENNZEICHNET DURCH
Platin, Iridium, Rhodium oder Ruthenium als Auskleidungsmetall.

20

12. Photoaktiver Schichtenverbund nach Anspruch 9,
GEKENNZEICHNET DURCH
ein Auskleidungsmetall mit katalytischen Eigenschaften.

25

13. Anwendung eines photoaktiven Schichtenverbunds mit einem Makroabsorber in Form eines dotierten Silizium-Substrats und einer Vielzahl von gleichrichtenden Nanoemittern in Form von mit einem Auskleidungsmetall versehenen Nanoporen, die sich zumindest in einer transparenten und elektrisch isolierenden Oxidschicht auf dem Makroabsorber befinden, herstellbar durch, wobei alle auftretenden Potenziale gegenüber einer gesättigten Kalomel-Elektrode angelegt werden :

30

I) Erzeugung von Nanoporen

- Eintauchen eines unbehandelten dotierten Silizium-Substrats in ein erstes Tauchbad mit einer Phthalat-haltigen Elektrolytlösung bei einem kathodischen Potenzial und Erhöhen des Potenzials bis auf ein vorgegebenes anodisches Potenzial, bei dem sich unter konstanter Belichtung ein konstanter Photostrom einstellt, und Entnehmen des vorbehandelten Silizium-Substrats im Bereich des konstanten Photostroms,

II) Vertiefung der Nanoporen

- Eintauchen des vorbehandelten Silizium-Substrats in ein zweites Tauchbad mit einer alkalischen Elektrolytlösung unter Durchführen einer ersten chronoamperometrischen Messung und Entnehmen des zwischenbehandelten Silizium-Substrats zu einem Zeitpunkt bei einem abnehmenden Dunkelstrom bei einem konstanten kathodischen Potenzial und

III) Metallauskleidung der Nanoporen

- Eintauchen des zwischenbehandelten Silizium-Substrats in ein drittes Tauchbad mit einem das Ion des Auskleidungsmetalls enthaltenden Redox-Elektrolyten unter Durchführen einer zweiten chronoamperometrischen Messung und Entnehmen des endbehandelten Silizium-Substrats zu einem Zeitpunkt bei einem abnehmenden Dunkelstrom bei einem konstanten kathodischen Potenzial.

in einer photoelektrochemischen Solarzelle mit einer Iod-Iodid-haltigen Redox-Elektrolytlösung.

1/4

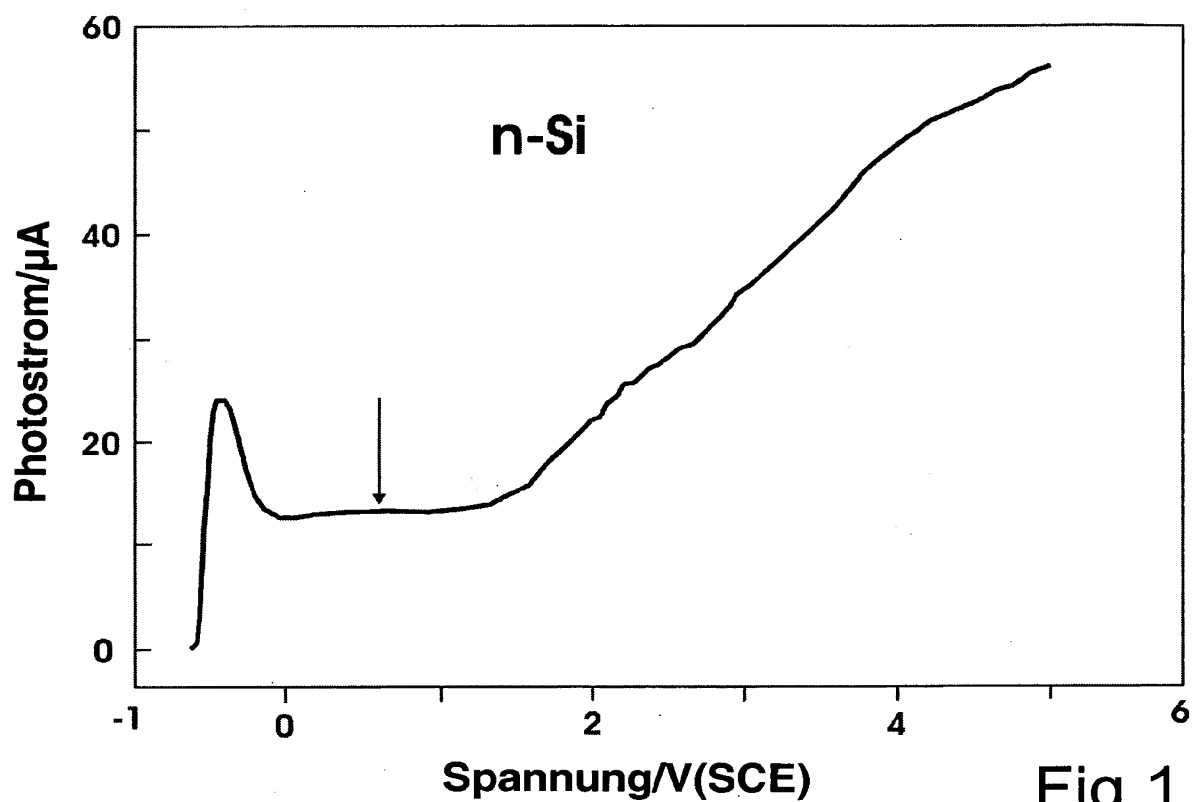


Fig.1

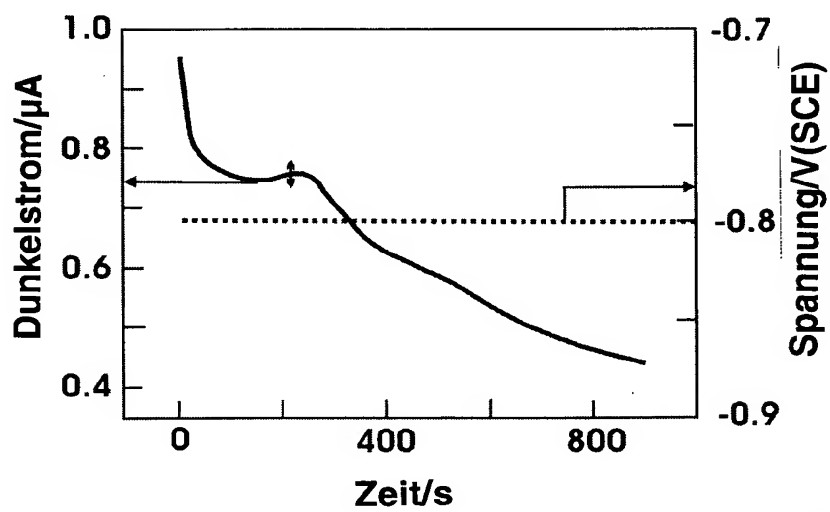


Fig.3

2/4

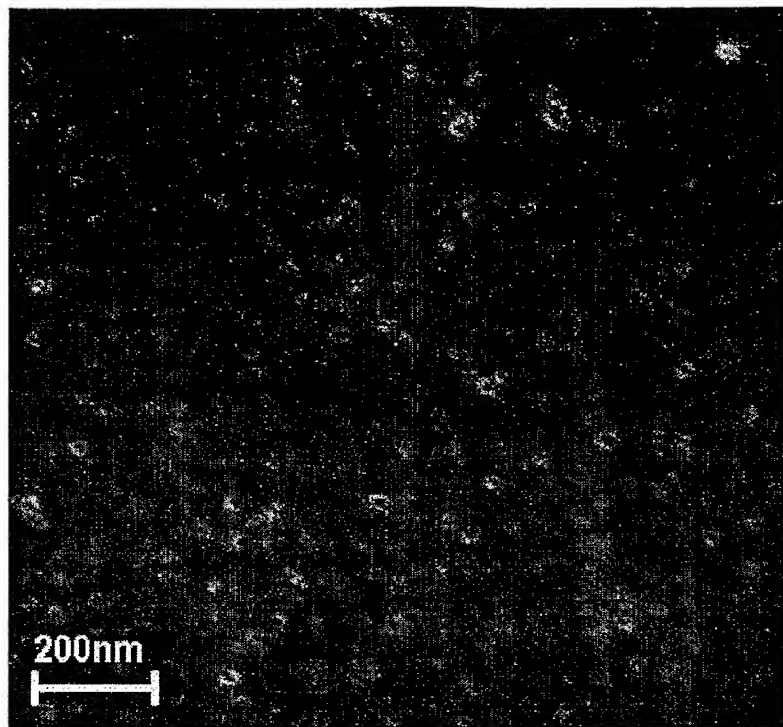


Fig.2A

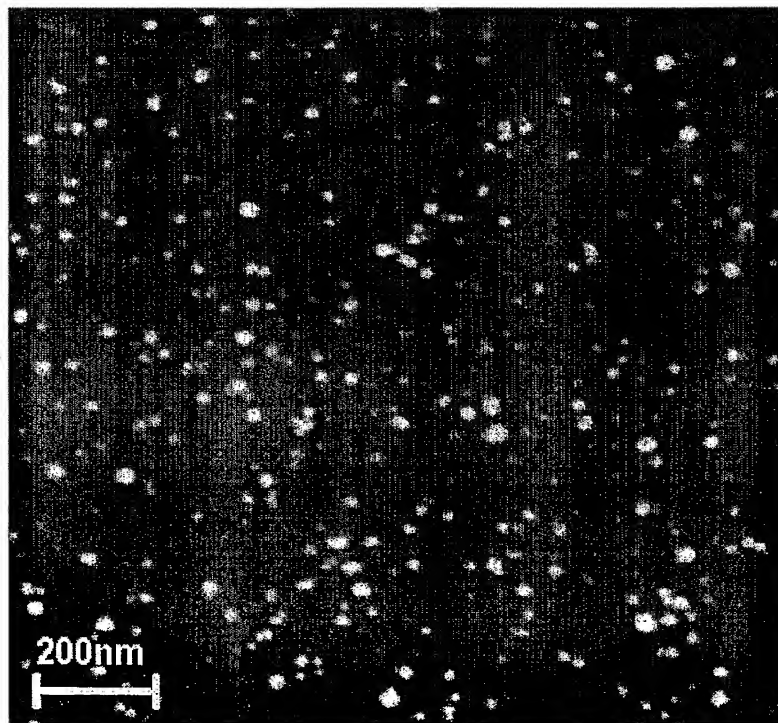


Fig.2B

3/4

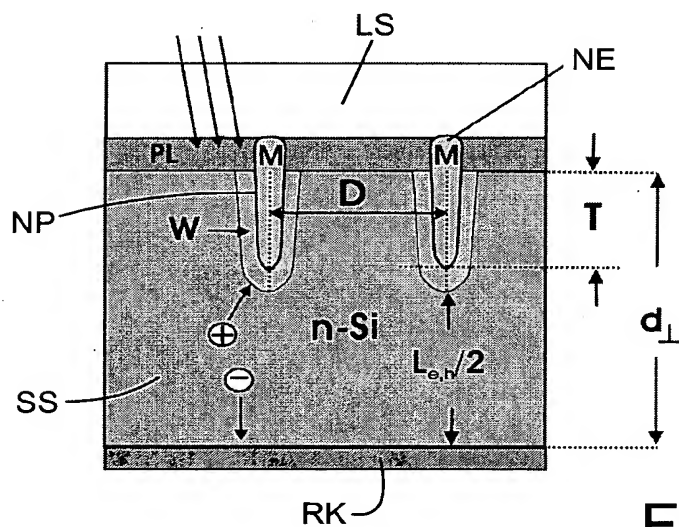


Fig.4

Stand der Technik

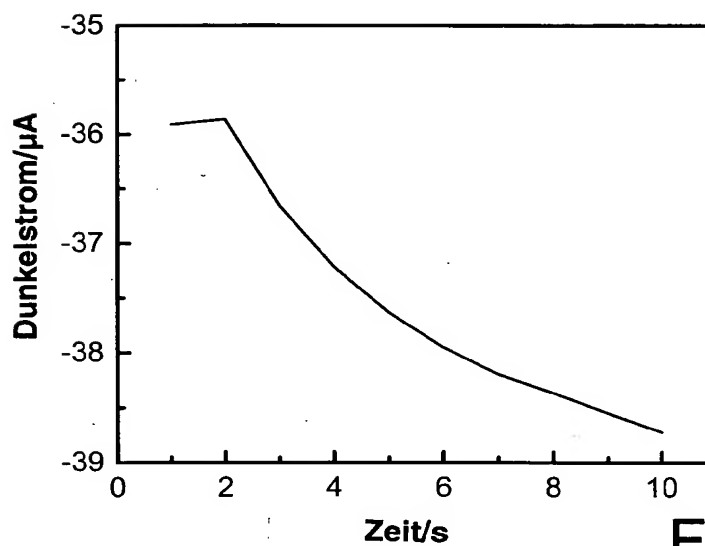


Fig.5

4/4

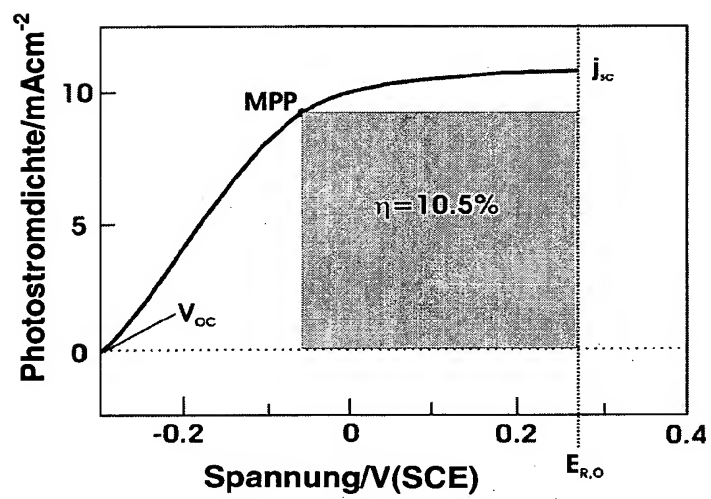


Fig.6